

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 63062738 A

(43) Date of publication of application: 19.03.88

(51) Int. Cl.

B41J 3/04  
B41J 3/04

(21) Application number: 61208355

(22) Date of filing: 04.09.88

(71) Applicant: SEIKO EPSON CORP

(72) Inventor: NAGASAKA FUMIO

(54) INK JET PRINTER

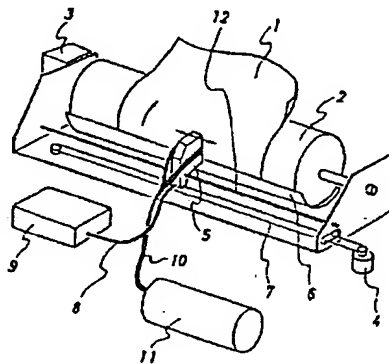
integrating box is used.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To enable ultraviolet setting ink to be hardened in a sufficient short time even through the ultraviolet lamp of a small output is used, by providing the printing head equipped with not less than one line of an optical fiber parallel to a printing nozzle.

**CONSTITUTION:** An ultraviolet light source exists in a light source unit 11 and ultraviolet rays are transmitted through an optical fiber 10. Several lines of optical fibers are attached to both the right and the left sides of a printing head 5 parallel to a printing nozzle so as to be normal to the surface of paper and its diameter is 0.3W0.8mm level. The distance from the nozzle tip of an ink jet head to the paper surface is 1.0W1.8mm level and the distance from the tip of the optical fiber to the paper surface is of the same distance. Thus, by integration of the light of a ultraviolet lamp with a reflecting plate to be focussed on a minute area by using the optical fiber, ultraviolet setting ink is hardened. In order to transmit the optical energy of the ultraviolet light source controlling its loss to the minimum limit, an



## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-62738

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和63年(1988)12月5日

G 03 G 9/08

3 0 2

7265-2H

発明の数 2 (全5頁)

⑮発明の名称 磁性トナーおよびその製造方法

⑯特 願 昭58-162684

⑰公 開 昭59-84259

⑱出 願 昭58(1983)9月6日

⑲昭59(1984)5月15日

優先権主張 ⑳1982年11月1日㉑米国(US)㉒438284

⑳発 明 者 ルーイス・ケー・ホス アメリカ合衆国ペンシルバニア州マウントビル・デル・ア  
フェルド ベニユー394㉑発 明 者 ロナルド・エス・レノ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ランカスター・マーシ  
ックス ア・レイン910㉒出 願 人 アームストロング・ワ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ランカスター・ビー・オ  
ールド・インダストリ ー・ボックス3001  
ース・インコーポレー  
テッド

㉓代 理 人 弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール

審 査 官 結 田 純 次

㉔参 考 文 献 特開 昭54-84730 (JP, A) 特開 昭54-51844 (JP, A)  
特開 昭54-130130 (JP, A) 特開 昭53-48780 (JP, A)

1

2

## ⑮特許請求の範囲

## 1 磁性粒子と、

該磁性粒子用被覆材料と、

任意の結合剤とからなり、前記被覆材料が前記磁性粒子に対して親和性を有する不透明な重合体粒子からなり、該重合体粒子が前記磁性粒子の各々を取り囲んで磁性粒子の色を実質的に暗色にすることを特徴とする磁性材料の色が実質的に暗色である磁性トナー。

## 2 磁性粒子を選ぶ工程と、

該磁性粒子と、揮発性液体および前記磁性粒子に対して親和性を有する不透明な重合体粒子からなる被覆用組成物とを混合し、前記重合体粒子に前記磁性粒子の各々を取り囲ませてその色を実質的に暗色にさせる工程と、

任意であるが、被覆された粒子と結合剤とを混合する工程と、

前記揮発性液体を蒸発させて、実質的に乾性の微粒子材料を提供する工程と、

前記乾性微粒子材料を所望の粒径を有するトナ

ーを提供するのに必要な大きさに粉砕する工程からなることを特徴とする磁性粒子の暗色が実質的に不透明である磁性トナーの製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は磁性トナー、特に磁性材料の色が暗色である磁性トナーに関する。

磁性トナーは長年の間存在してきたけれども、印刷産業には比較的わずかし使用されてこなかった。このわずかし使用されない理由の1つはトナー固有の暗色のためであつて、それは微粒磁性材料の色に帰せられる。磁気印刷法は静電印刷法より優れた点がいいくつかあるけれども、粒子が暗色であることがこれらのせつかくの利点を最小にする傾向にあり、従つて産業界は静電複写法を使用し続けてきた。

これまでに多くの文献が磁性トナーの製造法を記載している。例えば、米国特許第410572号は少なくとも1つの強磁性成分と染料または化学処理剤および結合剤からなる強磁性トナー(磁性材料は染料を固着した後除去することができる)を

記載し；米国特許第4218530号は磁性粒子からなるトナー、樹脂結合剤および磁性粒子に親和性を有する界面活性剤である被覆材料を開示し；米国特許第4230787号は磁性粒子、熱可塑性樹脂および主成分として電荷調節用染料からなる磁性トナーを開示し；米国特許第4345013号はそれ自身が静電複写法を与える特殊なタイプの結合剤を有する二重目的の磁性トナーを開示している。さらに、静電トナーおよび磁性トナーに関する背景知識は前記米国特許第4105572号および米国特許第3830750号に記載されている。

産業界は用途が多様であるトナーの製造にかなりの時間と努力を払ってきたけれども、前述した文献は全て磁性材料の色が支配的であるトナーを提供し、この問題を回避できる方法を開示している文献はない。

本発明の目的は磁性材料の色が暗色である磁性トナーを製造することである。

本発明のもう1つの目的は磁性材料の存在によって不利な妨害を受けることのない被着色磁性トナーを製造することである。

さらに、本発明の目的は上記の本来の性質を有するトナーを製造する方法を提供することである。

本発明のこれらおよび他の利点は以下の望ましい実施態様の詳細な記載から明らかになるであろう。

本発明は磁性トナーおよび磁性トナーの製造法に関する。製造されるトナー材料は実質的に暗色の磁性材料の色を有し、同時に種々のタイプの磁気印刷法に必要な高含有率の磁性材料を有する。さらに、磁性トナーは染料または顔料によって所望の濃淡または色合いにすることができる。その製造方法は、磁性粒子に対して親和性を有する低密度で不透明な重合質の微粒材料で個々の磁性粒子を被覆する（それによって磁性粒子の色を暗色にする）ことを含むことが望ましい。得られた被覆粒子は、多色複写法を含む種々の目的に有用なトナーの製造に有用な染料、顔料、結合剤、および他の材料と混合される。

望ましい実施態様の詳細な説明

一実施態様における本発明は、磁性材料の色が実質的に暗色である磁性トナーに関する。該磁性トナーは磁性粒子と、該磁性粒子用の被覆材料

と、任意であるが結合剤からなり、前記被覆材料は磁性粒子に親和性をもった不透明な重合体粒子からなり、該重合体粒子は磁性粒子を囲んでその色を実質的に暗色にする。

第2の実施態様における本発明は、磁性材料の色が実質的に暗色である磁性トナーを製造する方法に関する。該方法は微粒の磁性材料を選び、その磁性材料粒子の表面を揮発性液体と前記磁性粒子に親和性をもった不透明な重合体粒子からなるコーティング組成物で被覆し、任意工程であるがその被覆された粒子と結合剤とを混合し、揮発性液体を蒸発させて実質的に乾性の微粒材料を提供し、そしてその乾性材料を所望の粒径を有する磁性トナーを提供するのに必要な大きさに微粉碎する工程からなる。

得られたトナーが磁気潜像の形成に利用できる限り、事実上いずれの微粒磁性材料も本発明の実施に利用される。そのような磁性材料は、例えばカルボニル鉄のような軟質磁性粒子（粉末）、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ や他の酸化鉄、二酸化クロム、などのような硬質磁性粒子である。

本発明の目的は、各磁性粒子を望ましくは低密度で本質的に不透明な材料層でコーティングしてその磁性粒子の色を暗色にすることである。被覆材料粒子の密度は約 $0.4 \sim 1.5 \text{ g/cc}$ 程度が望ましい。またその被覆材料は、磁性粒子の表面が不透明材料で被覆されるとき不透明材料の各粒子が各磁性粒子の表面に付着したままになり、それによってその色を暗色にするように、磁性粒子に対して引力を有する。さらに、その被覆材料は乾燥状態においてもその隠ぺい力を維持する。トナー用に適当な磁性粒子は普通約 $2 \sim 5 \mu$ の粒径もつので、磁性粒子を適切に被覆してその色を暗くするためには、被覆材料の粒径はより小さい約 $0.1 \sim 3 \mu$ が望ましい。

この目的を達成できる材料としては種々のものがあるが、所望の隠ぺい作用を遂行するのに特に有用であることが証明されている被覆材料の1つはロベイク（Ropaque、ここではロベイクと呼ぶ）OP-42である、これはローム・アンド・ハス社の販売している製品である。市販されているロベイクは、スチレン、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸ブチルからなるポリマー系の中空球体で固体分40%の水性エマルジョン（乳濁液）

である。この材料は、報告によれば散乱位置の働をする中空コアのために乾燥状態のときもその不透明さを保つ。

本発明のトナーを調製するために、被覆材料を揮発性液体中に分散させる。その揮発性液体は水および、任意であるが水と混和性の有機溶媒からなることが望ましい。そのような溶媒としては、例えば低級アルキルアルコールおよびケトン、テトラヒドロフランなどがある。水に不溶性の有機溶媒にしばしば関連した安全性および有毒性の問題が回避されるので、水性系が望ましい。

いつた分散液を調製したら、微粒磁性材料を添加して、被覆された磁性粒子の實質的に均一な分散液がえられるまでかくはんする。添加できる磁性材料の量は被覆材料の隠ぺい力に左右されるが、良好な隠ぺい力を有する低密度被覆材料に対しては50%（乾性重量）以上の磁性材料からなるトナーが生成される。そのようなトナーは、トナーが種々の一般に使用される磁気潜像キャリアに集まるのを保証するのにしばしば比較的高い含有率の磁性材料が必要であるので、望ましい。

分散されたトナーは種々の方法で処理される。例えば、そのけん濁液は噴霧乾燥、けん濁材料をトレイ上に広げて空気乾燥、熱および（または）真空を用いた乾燥、または周知の手の手段によって直ちに乾燥される。しかしながら、均一な製品が確実に得られるように注意しなければならない。従つて、被覆された磁性粒子が沈殿できないように、トナー分散液の粘度を高くすることがしばしば望ましい。粘度の増大は周知のフロキュレーションや他の手段によって得られる。粘度増大に関するさらに詳しい情報は以下に提供する。

トナーは、またトナーに所望の色を与える着色剤を備える。適当な着色剤は顔料や染料からなり、染料の例としては塩基性染料、酸性染料などが含まれる。しかしながら、全ての染料および顔料が所定のトナー系と混和性でないことを認識しなければならない。例えば、ロベイクは酸性染料によって効率よく着色されない。従つて、使用する染料または顔料の選択には注意を払う必要がある。さらに、使用する染料の量は技術者の望むカラーレベルに委ねられる。

ロベイクと併用して予想外の驚くべき結果を与えた染料のあるものは塩基性染料である。これら

の染料はロベイクを染める顕著な能力を示すのみならず、同時にトナーけん濁液の粘度を増す能力を示した、それによつて磁性トナー粒子の沈殿を防ぐ。この現象の有用性を示す特定例を実施例3に示す。粘度の増加は染料陽イオンの性質およびサイズ、および（または）pHの作用のためと思われる。ロベイクは9~10のpHを有する、そして塩基性染料の添加はpHを下げ、同時に粘度を高める。この考え方（仮説）は、ロベイクと磁性粒子との水性分散液に数滴の有機または無機酸を添加すると同時に粘度が増すことから支持される。

有利な結果を与えるために、本発明のトナーに他の材料も含むことができる。例えば、トナーを基質上に析出させて表面膜で被覆しようとする場合は、その膜が析出像の除去を防ぐので結合剤を使用する必要はない。一方、摩耗しやすい像の調製にトナーを使用する場合は、結合剤の存在は望ましく、多分必要であろう。トナー系と混和性である結合剤は事実上全て適するけれども、結合剤の融解性も考慮する必要がある。

トナーが典型的に用いられる方法のために、普通は熱可塑性樹脂が望ましい。該樹脂の融解範囲は、露光条件および磁性粒子の被覆に使用される不透明材料の性質に依存する。従つて、室温で不粘着性のトナーが望ましい場合は、約30℃から不透明材料がその不透明度を失う温度までの熱可塑性範囲を有する結合剤が普通は満足である。ロベイクと効率よく使用された材料は、例えば商品名「Rhoplex」でローム・アンド・ハス社の販売しているラテックス結合剤である。結合剤として有効であるが、これらの材料のあるもの、例えばロープレックス（Rhoplex）MV-1またはMV-23は保護（または保持）ビヒクルとしての働きもする。特定の説明の1つとして、元素鉄であるカルボニル鉄は水の存在下でさびる傾向にあるが、この有害な副作用は防錆添加物を含む保護用結合剤の使用によつて排除（または防止）することができる。

本発明は、説明を意図し、発明の範囲の限定を意図しない次の実施例を参照することによつてさらにはつきり理解できるであろう。

#### 実施例

##### 例 1

本発明の利点をさらに正確に評価するために、

VTK 00595

ASTM D-2244(不透明材料の色差の機器評価)に記載されているように種々の試料について比較ハンター色値を測定した。ハンター色値の測定は測色計(MEECO V型カラーマスター)を使用して行つた。次表は種々の成分および基準色について測定されたハンター色値を示す。カルボニル鉄-二酸化チタンおよび $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -二酸化チタンの混合体はそれらのハンター色値を測定する前にその2つの成分の1:1の混合体をボール・ミリングによつて調製された。次表における「L」は明るさ、「a」は赤-緑そして「b」は黄-青である。

物 質	ハンター色値		
	L	a	b
アナターズ(Anatase) $\text{TiO}_2$ (デュボン:Ti-純LW)	93	+1	-1
白色板紙	91	+1	+4
一次印刷用顔料			
黄	88	-17	+80
青緑色	59	-15	-38
深紅色	51	+58	+17
カルボニル鉄(GAF; 品目G-S-6)	55	+9	0
$\text{Ti}_2\text{O}_3$ (インディアナ・ゼネラル)	39	+13	0
カルボニル鉄- $\text{TiO}_2$ (1:1)	70	+8	+10
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Ti}_2\text{O}_3$ (1:1)	49	+7	+1
乾性ロベイク・スフイヤーズ	96	0	0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ロベイク(1:1)	54	+10	-2

これらのデータは、中でもロベイクと $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の1:1の混合体が $\text{TiO}_2$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の1:1の混合体よりも明るくて白いことを示す。

#### 例 2

本例は本発明において示された顔料含有組成物の調製を示す。用いた方法は次の如くである。ロベイクのかくはん混合体にカルボニル鉄を添加し、磁性材料が十分に分散するまでかくはんを継続した。次にそのかくはん分散液へ極小直径の顔料の水性分散液を添加し、続いてアナターズ二酸化チタンを添加した。最後に、少量の結合剤を添加した。得られた混合体はフィルムにし、88°C(190°F)で乾燥してかなり均質な乾性物質を得た。その乾燥工程中にこれら顔料の沈殿は少ししか、または全く生じなかつた。次に、その乾性物質をすり碎いて粉末して、200メツシュのふるい

にかけた。

次の試料は前記の方法によつて調製され、表示量の成分を含有した。乾燥量基準で計算した磁性材料の重量パーセントを表の下に示す。

材 料	成 分 (g)				
	IIa	IIb	IIc	IId	IIf
ロベイク	10.0	12.5	9.8	10.3	10.0
カルボニル鉄	2.0	3.0	3.1	3.0	3.0
フラバントロン	—	—	—	—	5.0
黄(Daniel Products社)	—	—	—	—	—
グリーン・ゴールド(Harshaw Aurasperse W 1061)	—	—	—	—	0.3
ナフトール赤(Harshaw Aurasperse W 3022)	—	—	3.0	—	—
PCN青(Harshaw Aurasperse W 4123)	—	—	—	1.1	—
Ti-純LW(duPont)	—	3.8	0.3	0.5	0.5
結合剤(Rohm & Haas Rhoplex MVI)	—	—	—	—	0.3
磁性材料重量% (乾燥量基準)	33.3	25.4	37.0	37.0	34.1

各試料のハンター色値を測定した、その結果を下表に示す。

試料	ハンター色値		
	L	a	b
IIa	57	+10	+4
IIb	84	-2	-2
IIc	59	+42	+19
IId	58	+8	-27
IIf	74	+4	+44

これらの結果は、含有顔料の色が最終の乾性トナー組成物の色を調節すること、そして二酸化チタン顔料を含むとハンターL値が高くなること、すなわち明るさへの直接作用を示す。

#### 例 3

本例はカチオン染料からなるトナーの調製を説明する。トナーは次のように調製した。かくはんされた一定量のロベイク分散液に磁性材料と結合剤(利用する場合)を添加した。添加完了後、激しいかくはんを約15分間行つて磁性材料の分散を

完全にした。任意の白色化剤（利用できる場合）もこの時点で添加した。

分散完了後、カチオン染料をイソプロピルアルコールと水の1:1溶液に添加した。ロベイク100~150ml毎に約25mlの染料溶液を添加した。被覆されたトナー混合体が極めて濃くなって、最終的にかくはんできなくなるように、全ての場合に十分なカチオン染料を添加した。同じ作用（効果）は、例2に記載したように顔料を添加した場合は観察されなかった。そのペースト状材料をシート上に広げて、真空下80~95℃で乾燥した。得\*

\*られた乾性微粒材料を集めて、粉碎機（Mikropul ACM-1）で粉碎し200メツシュのふるいにかけた。

調製された次の例は磁性材料の妨害を事実上受けない良好な色を示した。さらに、これらのトナーの磁性材料含有率は、例2で調製したものよりも高い値を示した。これは、ロベイクを着色するのに少量でよい塩基性染料の能力に帰せられる。一方、顔料は他の成分の色を隠すのに染料程効率がよくないので、多量の顔料を使用しなければならない。

成 分	試料含量(g)									
	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IIIe	IIIf	IIIg	IIIh	IIIi	IIIj
ロベイク	210	10.3	104	104	104	104	104	104	115	1000
カルボニル鉄(GAF: 品位G-S-6)	130	6.5	37.5	25	—	—	—	—	—	—
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (インディアナ・ゼネラル)	—	—	12.5	25	50	50	50	53	55	500
マラカイトグリーン(アトランテイツクケミカル社)	2	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
サンドクリルBBL塩基性レッド(Sandoz)	—	0.2	1.5	4	4	—	0.3	—	0.2	—
ビクトリア・ブルー塩基性(アトランテイツクケミカル社)	—	—	—	—	—	3.7	—	0.2	—	28
アタクリル塩基性イエロー13(アトランテイツク・ケミカル社)	—	—	—	—	—	—	3.7	3.2	6.5	—
フラバントロン・イエローダニエルプロダクト社)	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
三水和アルミニウム(Paperad社)	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
結合剤(ローム・アンド・ハス・ロープレックスMVI: 46%固体分)	46	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—
結合剤(ローム・アンド・ハス・ロープレックスMV23: 43%固体分)	—	—	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	29	18.6	186
磁性材料(重量%, 乾燥量基準)	54.8	50.1	49.5	48.3	48.3	48.4	48.3	47.8	46.7	49.6

これら試料の4つについてハンター・カラー値を測定し、次の結果を得た（カルボニル鉄の代りにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>からなる試料は明るさの単位で3、やや暗かった）。

試料	L	a	b
IIIb	48	+28	0
IIIc	50	+31	+2
IIId	48	+31	+2
IIIe	45	+27	0

#### 例 4

本例は、磁性粒子とロベイクとの分散液を酸性にすることによって得られた粘度増大を説明する。ロベイクとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を使用して分散液を調製し

た、ロベイクとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>との重量比は1:1であった。20gの分散液に1000分の数gのサンドクリルBBL塩基性レッド染料を添加し、得られた混合体をかくはんすることによって粘度変化のないピンク色が得られた。モル濃度が4の塩酸をかくはんしながら1滴ずつ十分に添加し、混合体がかくはんできなくなるまでかくはん添加した。濃厚なその材料を例3に記載したように乾燥そして粉碎することによって、ピンク色の均質なトナーが得られた。

本発明は以上の記載および説明だけに限定されなくて、特許請求の範囲のもくろむ全ての改良、変更を含む。